

DEGRADABLE POLYMER

Reference (3)

Patent Number: JP7018063
Publication date: 1995-01-20
Inventor(s): AJIOKA MASANOBU; others: 02
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent: JP7018063
Application Number: JP19930160686 19930630
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G63/08
EC Classification:
Equivalents: JP3267391B2

Abstract

PURPOSE: To obtain through direct condensation with dehydration a polymer which has a reduced impurity content and is transparent and pliable, and provide a high-mol. polymer from which a molding, e.g. film or fiber, having sufficient strength is formed.
CONSTITUTION: The polymer is a lactic acid/glycolic acid copolymer obtained by condensing the acids or oligomers thereof with dehydration in an organic solvent substantially in the absence of water. It has a weight-average mol.wt. of about 50,000 or greater.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-18063

(43) 公開日 平成7年(1995)1月20日

(51) Int. Cl. ⁶

C08G 63/08

識別記号

NLX

F I

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全8頁)

(21) 出願番号 特願平5-160686

(22) 出願日 平成5年(1993)6月30日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 味噌 正伸

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 樋口 長二郎

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 山口 彰宏

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 分解性ポリマー

(57) 【要約】

【目的】 直接脱水縮合により得られた、不純物が少なく透明で柔軟性のあるポリマーを得ることおよびフィルムや糸等の成形物にして十分な強度を持った高分子量のポリマーを提供することを目的とする。

【構成】 実質的に水の存在下で、乳酸とグリコール酸またはそれらのオリゴマーを、有機溶媒を含む反応混合物中で脱水縮合反応して得られた、重量平均分子量が約50,000以上である乳酸とグリコール酸のコポリマー。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 実質的に水の存在しない状態で、乳酸とグリコール酸またはそれらのオリゴマーを、有機溶媒を含む反応混合物中で脱水縮合反応することにより得られる、重量平均分子量が約 50,000 以上であるコポリマー。

【請求項 2】 反応混合物から有機溶媒の少なくとも一部を除去し、除去される有機溶媒の水分量よりも少ないか等しい水分量を持った追加有機溶媒を反応混合物に装入する方法により得られた請求項 1 記載のコポリマー。

【請求項 3】 反応混合物から除去される有機溶媒を、乾燥剤と接触させて水分を除去し、追加溶媒として反応混合物に戻す方法により得られた請求項 2 記載のコポリマー。

【請求項 4】 乾燥剤がモレキュラーシーブ類、五酸化ニリンまたは金属水素化合物である請求項 3 記載のコポリマー。

【請求項 5】 反応混合物に追加装入する有機溶媒の水分量が 50ppm 以下である請求項 2 記載のコポリマー。

【請求項 6】 反応混合物から始めに共沸により水分を除去し、次に反応混合物から有機溶媒の一部が除去することにより得られる請求項 2 記載のコポリマー。

【請求項 7】 有機溶媒がエーテル系溶媒である請求項 1 記載のコポリマー。

【請求項 8】 エーテル系有機溶媒がアニソールまたはフェネトールである請求項 7 記載のコポリマー。

【請求項 9】 有機溶媒がジフェニルエーテル系溶媒である請求項 1 記載のコポリマー。

【請求項 10】 ジフェニルエーテル系溶媒がジフェニルエーテルである請求項 9 記載のコポリマー。

【請求項 11】 有機溶媒の沸点が 180℃ 以上である請求項 1 記載のコポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、医療用材料や汎用樹脂の代替物として有用な生分解性ポリマーである乳酸とグリコール酸のコポリマーに関する。特に、乳酸とグリコール酸から直接脱水縮合により製造されたコポリマーに関する。乳酸およびグリコール酸は、自然界に広く分布し動植物および人畜に対して無害であり、その重合物であるポリ乳酸およびポリグリコール酸は、水の存在下で比較的容易に加水分解を受け、また、生体内でも加水分解され吸収されるところから上記用途に用い得るポリマーとして注目されている。

【0002】

【従来技術】 ポリ乳酸、または、ポリグリコール酸は、一般に、乳酸またはグリコール酸の環状二量体であるラクチドまたはグリコリドを開環重合することにより得られていた。

【0003】 米国特許明細書第 2,703,316 に

は、D、L-乳酸を一旦オリゴマー化した後、減圧下、200~250℃でラクチドを単離し、さらに、酢酸エチルから数回再結晶して得られた融点 120℃以上のラセミ-ラクチドを開環重合することにより対数粘度数 (inherent viscosity) (η) 0.45 dl/g 以上のポリ D、L-乳酸が得られ、強靱なフィルムや糸にすることができると記載されている。また、この中には、乳酸から直接縮合により得られるポリマーは脆く延伸できないことが述べられている。

【0004】 米国特許明細書第 2,758,987 には、L-乳酸から同様の方法で得られた融点 94℃以上の L、L-ラクチドから、対数粘度数 (η) が 0.4 dl/g 以上のポリ L-乳酸の製造法が示されている。しかし、ポリマー原料に適したラクチドやグリコリドの製造には、蒸留、再結晶等多大の労力と費用を必要とするため経済的でなく、また、ラクチドやグリコリドのような環状ラク톤を形成しないヒドロキシカルボン酸を共重合する際には、この方法を用いることはできない。

【0005】 また、ラクタイドとグリコライドの開環重合により得られるコポリマーはラクタイドに比べてグリコライドの反応性が高いため、ポリグリコライドが優先的に生成した後ラクタイドが重合するためにブロック重合体の性質を示し、溶媒に対する溶解性が低いコポリマーが得られるという欠点があった。

【0006】 一方、乳酸やグリコール酸等のヒドロキシカルボン酸の直接重縮合反応は、二塩基酸と多価アルコールによるエステル化反応と同様に逐次反応であり、反応時間と共に分子量は増大する。また、この際生成する水は、加水分解作用により重縮合体の分子量を低下させる作用を有するので、生成する水を系外へ除去することが高分子量ポリ乳酸やポリグリコール酸等のポリヒドロキシカルボン酸を得るために必要であった。

【0007】 日本特許公開公報昭和 59 年第 96,123 号には触媒の不存在下に、反応温度 220~260℃、圧力 10 mmHg 以下で縮合反応を行い、分子量 4,000 以上のポリ乳酸を得る技術が示されている。

【0008】 また、米国特許明細書第 4;273,920 にはイオン交換樹脂を触媒として脱水縮合した後触媒を除去することによる乳酸とグリコール酸のコポリマーが開示されており、それらは実質的に触媒を含まず対数粘度数 (η) が 0.08~0.30 dl/g であり平均分子量が 6,000~35,000 のものである。しかし、上記方法では高分子量のポリマーを得るためには 180℃以上の高温を必要としており、このような条件で得られるポリマーは着色したり、熱分解による不純物を含む等の問題がある。さらに、これらの方法で得られるポリマーの分子量にも限界があり、フィルムや糸等の成形物にして十分な強度を持ったポリマーを得ることはできない。

【0009】

【課題を解決しようとする課題】本発明は、乳酸とグリコール酸の直接脱水縮合により、上記従来技術の欠点を克服した熱分解による不純物を含まず、着色のない乳酸とグリコール酸のコポリマーを得ること、およびフィルムや糸等の成形物にして十分な強度を持った乳酸とグリコール酸のコポリマーを提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、乳酸とグリコール酸またはそれらのオリゴマーを、有機溶媒中、実質的に水の存在しない状態で縮合することにより得られた、平均分子量50,000以上、または対数粘度数(η)が0.40dl/g以上である、乳酸単位とグリコール酸単位からなるコポリマーである。

【0011】本発明のポリマーを得るための製造方法の特徴は、乳酸とグリコール酸の反応を有機溶媒中で行ない、生成した水を該有機溶媒と共に反応系外に留出させることにあるが、好ましくは乳酸とグリコール酸の加熱脱水縮合反応を有機溶媒中に行ない、生成した水を該有機溶媒と共に反応系外に留出させるとともに、留出した有機溶媒に溶解する水分量以下の水分量を有する有機溶媒を追加溶媒として反応系に装入しながら反応することにある。

【0012】本発明に使用できる有機溶媒は、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン等の炭化水素系溶媒、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、ヨードベンゼン、ジクロロベンゼン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、p-クロロトルエン等のハロゲン系溶媒、3-ヘキサノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等のケトン系溶媒、ジブチルエーテル、アニソール、フェネトール、o-ジメトキシベンゼン、p-ジメトキシベンゼン、3-メトキシトルエン、ジベンジルエーテル、ベンジルフェニルエーテル、メトキシナフタレン等のエーテル系溶媒、フェニルスルフィド、チオアニソール等のチオエーテル溶媒、安息香酸メチル、フタル酸メチル、フタル酸エチル等のエステル系溶媒、ジフェニルエーテル、または4-メチルフェニルエーテル、3-メチルフェニルエーテル、3-フェノキシトルエン等のアルキル置換ジフェニルエーテル、または、4-ブロモフェニルエーテル、4-クロロフェニルエーテル、4-ブロモジフェニルエーテル、4-メチル-4'-ブロモジフェニルエーテル等のハロゲン置換ジフェニルエーテル、または、4-メトキシジフェニルエーテル、4-メトキシフェニルエーテル、3-メトキシフェニルエーテル、4-メチル-4'-メトキシジフェニルエーテル等のアルコキシ置換ジフェニルエーテル、または、ジベンゾフラン、キサントン等の環状ジフェニルエーテル等のジフェニルエーテル系溶媒が挙げられ、これらは、混合して用いてもよい。そして、溶媒として容易に水と分液分離できるものが好ましく、特に平均分子量の高いポリヒドロキシカルボン酸を得るためにはエーテル系溶媒、アルキル-アリ

ールエーテル系溶媒およびジフェニルエーテル系溶媒がより好ましいが、アルキル-アリールエーテル系溶媒およびジフェニルエーテル系溶媒が特に好ましい。

【0013】本発明の溶剤の沸点は高い方が良く、好ましくは180℃以上の沸点を持つ溶媒を用い、低温、高真空度で反応を行うことにより、好ましくない副反応をとまわず効率的に脱水を進めることができる。

【0014】これらの溶媒の使用量は得られるポリマーの濃度で10~80%であることが好ましい。

10 【0015】本発明において、生成した水を反応系外に留出させるには、用いた有機溶媒と水との共沸によることが好ましい。共沸により留出した有機溶媒は、含有する水の量が該有機溶媒に対する水の溶解度より多い場合は分液により水を除去した後、反応系内に戻して良く、さらに用いた有機溶媒に溶解した水を除くために、乾燥剤で処理したり、蒸留等により水分量を低下させた後、反応系に戻しても良い。また共沸により留出した有機溶媒の代わりに、新たな水分量の低い有機溶媒を装入しても良い。また反応の始めの部分で水分を減圧により除去し、その後有機溶媒を含む反応混合物より有機溶媒の一部を除去することにより、反応混合物の水分を所定の値とすることもできる。

【0016】本発明は要は水分を除去しつつ縮合反応を進めるものであり、この実施態様としては、溶媒は水と共沸するものでもしないものでもよく、水と分液するものでもしないものでもよい。また、他の実施態様としては、過剰の溶媒を予め装入しておき、単に溶媒を抜き出すのみで脱水する方法、反応溶媒を他の溶媒を用いて乾燥する方法等も含まれる。またさらに変形として、反応溶媒自体を液状のまま水分を除去してもよい。また、本発明の反応温度については、溶媒が水と共沸するために、沸点が低下したとしても所定の温度で行われればよい。

30 【0017】コポリマーの平均分子量は、反応系に装入する有機溶媒の水分量にも依存し、溶媒の種類にもよるが、溶媒が400~500ppmと高い水分量を有する場合、得られるポリヒドロキシカルボン酸の平均分子量は、15,000~50,000である。しかしながら、上記高水分量でもジフェニルエーテル系溶媒を用いると40,000~50,000の平均分子量のコポリマーが得られることは驚くべきことである。更に高い平均分子量のコポリマーを得るためには、反応系に挿入する有機溶媒の水分量が低いことが望ましく、共沸により留出した有機溶媒を乾燥剤で処理して水を除去または減少して反応系に戻すか、水分量の低い新たな有機溶媒を挿入することにより、挿入する水分量を50ppm以下とすることにより、平均分子量Mw50,000~400,000のコポリマーを得ることができる。

50 【0018】本発明において、平均分子量の高いコポリマーを得るために用いる乾燥剤としては、モレキュラー

シープ3A、モレキュラーシープ4A、モレキュラーシープ5A、モレキュラーシープ13X等のモレキュラーシープ類、アルミナ、シリカゲル、塩化カルシウム、硫酸カルシウム、五酸化ニリン、濃硫酸、過塩素酸マグネシウム、酸化バリウム、酸化カルシウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、あるいは水素化カルシウム、水素化ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム等の金属水素化物、または、ナトリウム等のアルカリ金属等があげられる。中でも、取扱い及び再生の容易さからモレキュラーシープ類が好ましい。

【0019】本発明における反応温度は、コポリマーの生成速度および生成したコポリマーの熱分解速度を考慮して、好ましくは80～200℃であり、より好ましくは、110～170℃である。縮合反応は、通常、常圧下に使用する有機溶媒の留出温度で行われる。反応温度を好ましい範囲にするために高沸点の有機溶媒を用いる場合には、減圧下で行っても良い。

【0020】本発明のコポリマー中のグリコール酸の割合は多すぎるとコポリマーの水分に対する安定性が低くなるために通常の用途には20%以下が好ましい。しかし、特に分解の速さを要求される場合には20%以上でも良い。また、コポリマー中のグリコール酸の量が多くなると溶液中での重合反応の過程で溶解性の低いポリマーが析出して重合反応を阻害する場合があるため、好ましくは90%以下である。

【0021】本発明のコポリマー中の乳酸単位はD体、L体、それぞれ単独であっても良いし、D体とL体の混合物でも良い。

【0022】本発明のコポリマーを製造するには、触媒を使用しても使用しなくても良いが、触媒を用いる場合には、反応速度を上げることができる。使用する触媒としては、周期表ⅠⅠ、ⅠⅡ、ⅢⅣ、Ⅴ族の金属、その酸化物あるいはその塩等が挙げられる。具体的には、亜鉛末、錫末、アルミニウム、マグネシウム等の金属、酸化錫、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン等の金属酸化物、塩化第一錫、塩化第二錫、臭化第一錫、臭化第二錫、フッ化アンチモン、塩化亜鉛、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム等の金属ハロゲン化物、硫酸錫、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛等の炭酸塩、酢酸錫、オクタン酸錫、乳酸錫、酢酸亜鉛、酢酸アルミニウム等の有機カルボン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸錫、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸マグネシウム、メタンスルホン酸錫、p-トルエンスルホン酸錫等の有機スルホン酸塩が挙げられる。その他、ジブチルチンオキサイド等の上記金属の有機金属酸化物、または、チタニウムイソプロポキサイド等の上記金属の金属アルコキサイド、または、ジエチル亜鉛等の上記金属のアルキル金属、または、ダウエックス、アンバーライト等のイオ

ン交換樹脂等が挙げられる。

【0023】その使用量は、使用する乳酸とグリコール酸、または、それらのオリゴマーの0.0001～10重量%が良く、経済性を考えると、0.001～2重量%が好ましい。

【0024】本発明のコポリマーを製造するには、系外から水分が入らないように、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく、不活性ガスで置換しながら又は不活性ガスでバブリングしながら行っても良い。

10 【0025】本発明の縮合反応は、連続操作でも回分操作でも行うことができる。また溶媒の脱水、溶媒の装入も連続操作でも回分操作でも行うことができる。

【0026】本発明のコポリマーは、反応で生成した水を有機溶媒と共に反応系外に留出させながら反応し製造することができるが、好ましくは生成した水を有機溶媒と共に反応系外に留出させるとともに、留出した有機溶媒に溶解する水分量と同じか又は低い水分量を有する有機溶媒を反応系に装入しながら反応して製造することができ、その実施態様の好ましい一例を原料モノマーとして90%のL-乳酸（残部のほぼ全量が水である。）と70%のグリコール酸を乳酸とグリコール酸が1:1になるように用いて以下に記載する。

【0027】水分離器（例えばDean Stark trap）を備えた反応器に、溶媒および所定量の90%L-乳酸と70%グリコール酸と所定量の触媒を装入し、反応器を加熱し、共沸により溶媒と水を留出させ水分離器に導く。最初は、原料中に含まれる水が大量に溶媒と共に留出する。溶媒の溶解度以上の水を水分離器で分離して系外に除去し、溶解度分の水を含んだ溶媒は、30 反応系に戻す。この段階で原料L-乳酸に含まれる水がほぼ完全に留出するとともに、L-乳酸とグリコール酸がオリゴマー化する。この段階での平均分子量は、500～1,000であり、環状二量体（すなわちラクタイトおよび/またはグリコライド）を含んでいても良いし、平均分子量が5,000程度までになっても良い。この間の反応時間はおよそ0.5時間から数時間である。このオリゴマー化の反応は、あらかじめ別の反応器で、無溶媒、無触媒、減圧下で行っていても良いし、無触媒で溶媒を用いて行っても良い。このまま溶媒の留出温度で、反応が進むにつれて生成する水を除去し、水で飽和した溶媒を反応系に戻しながら反応をつづけも良いが、数十時間反応しても、溶媒の種類にもよるが、平均分子量15,000～50,000のものが得られる。さらに高分子量のコポリマーを得るには、原料中の水がほぼ留出した後、水分離器をはずし、モレキュラージープ等の乾燥剤を充填した管をとりつけ、留出する溶媒がこの管をとって還流するようにするか、留出した溶媒を、乾燥剤を入れた別の反応器で処理して反応器に戻すようにするか、または新たな水分含量の低い溶媒を反応器に装入する。これらの方法により溶媒に溶解する

水の量を50ppm以下にし、このまま数十時間反応づけることにより、溶媒の種類にもよるが、平均分子量50,000~400,000のL-乳酸-グリコール酸コポリマーを得ることができる。反応終了後、所望のコポリマーを得る処理方法はどのような方法でも良いが、例えば、反応液に塩化メチレンを加え、その後メタノールに排出し、析出した結晶を濾過、乾燥すれば、所望のコポリマーが得られる。

【0028】本発明のコポリマーの平均分子量は、溶媒の種類、触媒の種類および量、反応温度、反応時間、共沸により留出した溶媒の処理方法等を変えることにより、種々のものが得られるが、約50,000~400,000である。本発明のコポリマーはラクタイドとグリコライドの開環重合により得られたコポリマーに比べ溶剤に対する溶解性が高く、徐放性材料を作る際に混合する薬剤等と共に溶媒に溶解して混合物を作る場合等に効果がある。また、本発明のコポリマーは、低温で縮合反応することができるために、着色したり、熱分解による不純物を含む等の問題がない。徐放性材料等の医療用途の場合には安全性の点から不純物の含有量の少ないものが求められる。

【0029】また、本発明のコポリマーは、ラクタイドやグリコライドのような環状ダイマーを用いず、乳酸とグリコール酸から直接脱水縮合することにより得られた平均分子量50,000以上のポリマーであり、モノマーから直接これほどの高分子量の乳酸とグリコール酸のコポリマーが得られることはこれまで知られていなかった。この様にして得られた高分子量のコポリマーは、フィルム、成形物等に加工した場合に、十分な強度と靱性を持ち、そのまま容器等の用途に用いることができる。特に本発明の製造方法によって製造したポリマーでフィルムに成形した場合、平均分子量50,000 ($\eta = 0.40 \text{ dl/g}$) より低いものでは、引っ張り強度および伸び率が十分ではなく、フィルムとして使用するに難点がある。そのため、フィルムとして使用する場合強度や伸びの点で、このポリマーの平均分子量は、50,000 ($\eta = 0.40 \text{ dl/g}$) 以上が要求され、好ましくは70,000 ($\eta = 0.57 \text{ dl/g}$) 以上、より好ましくは100,000 ($\eta = 0.78 \text{ dl/g}$) 以上の平均分子量が要求されるが、本発明の製造方法によれば、このフィルムに用いて好適な分子量のコポリマーが容易に得られる。またさらに、これら高分子量のコポリマーは、延伸、ブロー、真空成形等の二次加工を行なうことができる。従って、本発明の方法により得られる高分子量の乳酸とグリコール酸のコポリマーは、医療用材料としてあるいは、発泡体、網状体等の従来の汎用樹脂の代替物として使用することができる。

【0030】また、ラクタイドやグリコライドのような環状中間体から製造した従来のラクタイドとグリコライドのコポリマー（以下、ラクタイド法コポリマーとい

う）では、2つの同一のモノマーがペアになった状態でポリマー中のモノマーの配列が構成されるのに対し、本発明の製造法で得られるコポリマーは、2つのモノマーがランダムに配列した構造を有し、それらが示す物性も異なる。例えば、本発明のL-乳酸とグリコール酸のランダムコポリマーと、ラクタイド法で得られるラクタイドとグリコライドのコポリマーでは、図1~図3に示すように、グリコール酸成分のメチレン炭素の $^1\text{C-NMR}$ スペクトルパターンが異なり、本発明の乳酸とグリコール酸のランダムコポリマーでは、60.73ppmと60.86ppmに2本の吸収を示すのに対し、ラクタイド法コポリマーは60.74ppm、60.86ppm、60.95ppm、61.01ppmに4本の吸収を示す。この様な従来のラクタイド法によるコポリマーと異なる吸収を示す分子量50,000 ($\eta = 0.40 \text{ dl/g}$) 以上の乳酸とグリコール酸のコポリマーは、初めてのものである。

【0031】この乳酸とグリコール酸のランダムコポリマーは、ヒートシール性が良い等の実用的なメリットを持ち、包装用フィルムとして利用される。また、軟質のポリマーとして利用する場合には、用いる可塑剤の量を減少することができる。また、グリコール酸を含む本発明の乳酸とグリコール酸のコポリマーは、フィルムにしたとき優れた透明性を示す。

【0032】

【実施例】以下に実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、本明細書記載のポリヒドロキカルボン酸類の平均分子量 (MW) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (カラム温度40℃、クロロホルム溶媒) により、ポリスチレン標準サンプルとの比較でもとめた。また、溶媒中の水分は、カールフィsher水分計 (MKC-210、京都電子工業株式会社製) を用いて行った。また、本発明の乳酸とグリコール酸のコポリマーの対数粘度数 (η) は、ウベローデ粘度計を用い、コポリマーを塩化メチレン100ml当たり0.1g溶解した溶液を用いて20℃で測定し、下記式から求めた。

$$\eta = \ln(t/t_0) / C$$

(ここで t は溶液の流出時間、 t_0 は溶媒の流出時間、 C は溶液の濃度 (g/dl) を表わす。) 実施例中、溶媒中の水分は、カールフィsher水分計 (MKC-210、京都電子工業株式会社製) を用いて行った。

【0033】実施例1

90% L-乳酸36.0g、70%グリコール酸9.0gを150℃/50mmHgで3時間、系外に水を留出しながら加熱攪拌しオリゴマー30.8gを得た。これに、錫末0.158gを加え、150℃/30mmHgで、さらに2時間攪拌した。Dean Stark trapを取り付け、錫末0.743gとジフェニルエテル95.0gを加え、150℃/35mmHgで1時

間共沸脱水反応を行い水分を除去し、その後、Dean Stark trapをはずし、モレキュラーシーブ3A、25gが充填された管を取り付け、還流により留出する溶媒がモレキュラーシーブを通して再び系内に戻るようにした。150℃/35mmHgで40時間反応を行った。なお、モレキュラーシーブ通過後の溶媒中の水分量は、2ppmであった。この反応液にクロロホルム220gを加え、吸引濾過し錫末を除去した。このクロロホルム溶液を1N塩酸100mlで洗浄し、さらに水100mlで2回洗浄した後メタノール750ml中に排出し、析出した固形物を吸引濾過し、続いて、メタノール洗浄、ヘキサン洗浄を行った。30℃/5mmHgで減圧乾燥後、乳酸とグリコール酸のコポリマー24.0g(収率85%)を得た。得られたコポリマーの平均分子量は、160,000であり、示差熱分析によるガラス転移温度および融点はそれぞれ、55℃および135℃であった。得られたポリマーは、重クロロホルムを溶媒として¹³C-NMR分析を行った。全体図をFig. 1に、拡大したグリコール酸成分のメチレン炭素のシグナルをFig. 2に示した。本発明のポリマーは、約60.86ppmに大きなシグナルをもち、約60.73ppmに小さなシグナルを持っていることが特徴である。

【0034】比較例1

Ｌ-ラクタイド194.4g(1.35モル)とグリコライド17.4g(0.15モル)およびオクタン酸スズ0.01重量%と、ラウリルアルコール0.03重量%を、攪拌機を備えた肉厚の円筒型ステンレス製重合容器へ封入し、真空で2時間脱気した後窒素ガスで置換した。この混合物を窒素雰囲気下で攪拌しつつ200℃で5時間加熱した。温度をそのまま保ちながら、排気管及びガラス製受器を介して真空ポンプにより徐々に脱気し、反応容器内を3mmHgまで減圧にした。脱気開始から1時間後、モノマーや低分子量揮発分の留出がなくなったので、容器内を窒素置換し、容器下部からポリマーを紐状に抜き出してペレット化し、白色のポリＬ-乳酸を得た。このペレットをクロロホルム21に溶解し、1N塩酸11で洗浄し、さらに水11で2回洗浄した後メタノール7.51中に排出し、析出した固形物を吸引濾過し、続いて、メタノール洗浄、ヘキサン洗浄を行った。30℃/5mmHgで減圧乾燥後、乳酸とグリコール酸のコポリマー192.7g(収率91%)を得た。得られたコポリマーの平均分子量は、160,000であり、示差熱分析によるガラス転移温度および融点はそれぞれ、55℃および145℃であった。

【0035】得られたポリマーは、重クロロホルムを溶媒として¹³C-NMR分析を行った。拡大したグリコール酸成分のメチレン炭素のシグナルをFig. 3に示した。これらを実施例32で得られたポリマーのシグナルと比較すると、著しくパターンが異なることが解る。メチレ

ン炭素では、実施例1のポリマーは約60.86ppmに大きなシグナルをもち、約60.73ppmに小さなシグナルを持っているのに対し、ラクタイドから合成した比較例1のポリマーのものは、約60.76ppm、約60.86ppm、約60.95ppm、約61.01ppmに4本のシグナルを持っており、容易に区別することができる。

【0036】参考例1

実施例1で得た平均分子量160,000のポリマーをクロロホルムに溶解し、その溶液よりキャスト法により150mm×150mmのフィルムを作成した。作成したフィルムの物性を以下に示す。

厚み：4.1~4.3μm

引張強度：570kg/cm² (降伏)

480kg/cm² (破断)

伸び：14%

また、得られたフィルム2枚を、幅5mmの2本の加熱板ではさみ溶着試験を行った。加熱板温度95℃、圧力0.5kg/cm²で0.5秒間圧着することにより溶着することができた。

【0037】参考例2

比較例1で得られた、平均分子量160,000のポリマーから、参考例1と同様の方法で150mm×150mmのフィルムを得た。作成したフィルムの物性を以下に示す。

厚み：3.7~3.9μm

引張強度：620kg/cm² (降伏、破断)

伸び：7%

また、得られたフィルム2枚を用い参考例8と同様の方法で溶着試験を行った。その結果、加熱板温度95℃、圧力0.5kg/cm²で0.5秒間圧着したが溶着することができなかった。圧力0.5kg/cm²、圧着時間0.5秒で溶着するためには、加熱板温度110℃が必要であった。

【0038】実施例2

90%Ｌ-乳酸20.0g、70%グリコール酸21.7gを用いた以外は実施例1と同様にして重合、後処理を行い平均分子量140,000のＬ-乳酸とグリコール酸のコポリマーを得た。収量21.5g(収率76%)。このポリマーにベンゼンを加えて室温で放置したところ容易に溶解した。また、示差熱分析によるガラス転移温度は43℃であった。

【0039】参考例3

実施例2で得た平均分子量140,000のポリマーをクロロホルムに溶解し、その溶液よりキャスト法により150mm×150mmのフィルムを作成した。作成したフィルムの物性を以下に示す。

厚み：5.8~6.0μm

引張強度：590kg/cm² (降伏)

370kg/cm² (破断)

伸び: 36%

【0040】比較例2

Ｌ－ラクタイド108g (0.75モル) とグリコライド87g (0.75モル) を用いた以外は比較例2と同様にして重合、後処理を行い平均分子量140,000のＬ－ラクタイドとグリコライドのコポリマーを得た。収量161.9g (収率83%)。このポリマーにベンゼンを加え室温で放置したが容易に溶解しなかった。また、示差熱分析によるガラス転移温度は47℃であった。

【0041】参考例4

比較例2で得た平均分子量140,000のポリマーをクロロホルムに溶解し、その溶液よりキャスト法により150mm×150mmのフィルムを作成した。作成したフィルムの物性を以下に示す。

厚み: 62~64μm

引張強度: 540kg/cm² (降伏、破断)

伸び: 7%

【0042】

【発明の効果】本発明の乳酸とグリコール酸のコポリマーは、ラクタイドとグリコライドの開環重合で得られたものと構造が異なり、¹³C-NMRや示差熱分析の結果等が異なる。また、フィルムの伸びが大きいこと、ヒートシール性が高いこと、さらにポリマーの溶媒に対する溶解性が高いことなど実用的な面でも特徴がある。また、不純物を少なく、透明で着色のないポリマーであり医療用途や食品包装用途などに用い、安全で分解性にすぐれた材料である。

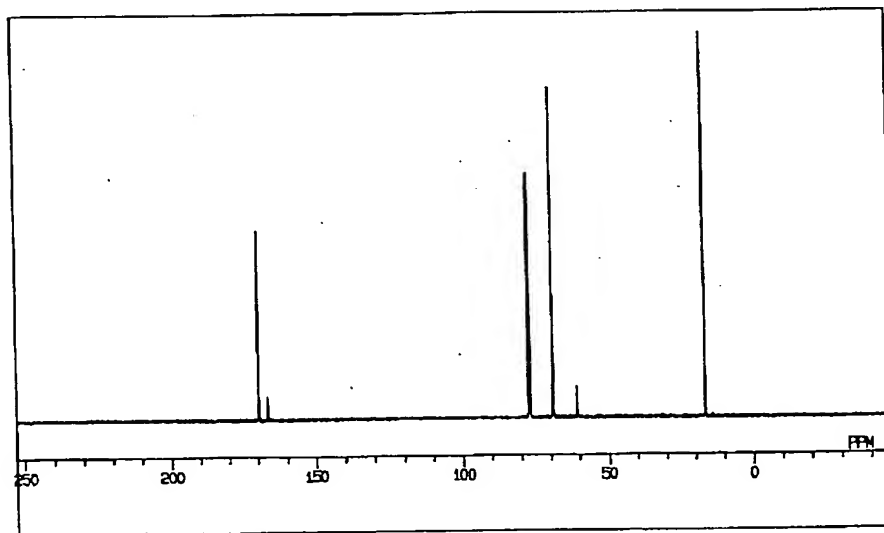
10 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたＬ－乳酸90%とグリコール酸10%のランダムコポリマーの¹³C-NMRスペクトルの全体図である。

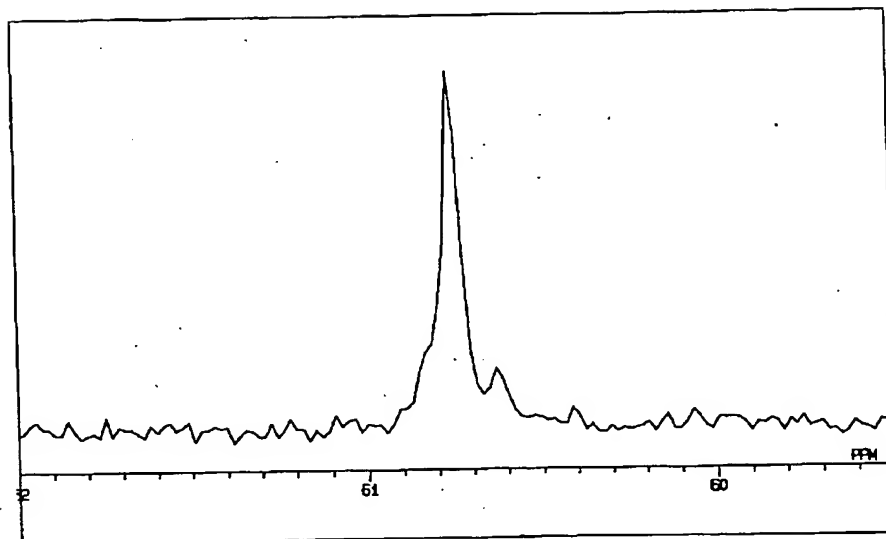
【図2】実施例1で得られたＬ－乳酸90%とグリコール酸10%のランダムコポリマーのグリコール酸成分のメチレン炭素の¹³C-NMRスペクトルである。

【図3】比較例1で得られたＬ－ラクチド90%とグリコライド10%のコポリマーのグリコール酸成分のメチレン炭素の¹³C-NMRスペクトルである。

【図1】



【図 2】



【図 3】

